УДК 541.14

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ОБРАЗОВАНИЯ ПРОДУКТОВ В ПРОЦЕССЕ ФОТОЛИЗА АЗИДА СВИНЦА

Э.П. Суровой, Л.Н. Бугерко, С.В. Расматова

Кемеровский государственный университет
E-mail: epsur@kemsu.ru

Методами масс-спектрометрии, спектрофотометрии и электронной микроскопии установлено, что предварительное облучение азида свинца светом (λ=365 нм, $I=2\cdot10^{15}$ квант·см$^{-2}$·с$^{-1}$) при давлении $1\cdot10^{-5}$ Па наряду с увеличением скорости фотолиза и фототока приводит к появлению новой длинноволновой (до λ=600 нм) области спектральной чувствительности. Определены константы скорости фотолиза азида свинца. В результате измерений контактной разности потенциалов, вольт-амперных характеристик, фото-ЭДС, фототока установлено, что при фотолизе азида свинца формируются микрогетерогенные системы PbN_6(Ам) – Pb (продукт фотолиза). Показано, что лимитирующей стадией образования фотолитического свинца является диффузия анионных вакансий к нейтральному центру Pb_n^0.

Ранее [1–5] было установлено, что выделяющиеся при разложении твердофазные продукты оказывают существенное влияние на фотохимические и фотоэлектрические свойства азидов тяжелых металлов. Исследование автокаталитического и сенсибилизирующего влияния твердофазных продуктов на фотолиз азидов серебра и таллия [6–9], а также параллельное изучение фотолиза и электрофизических свойств гетеросистем азид-металл (азид-полупроводник) [10–17] позволили существенно продвинуться в направлении понимания механизма фотолиза неорганических азидов при глубоких степенях превращения. В настоящем сообщении представлены результаты работы, направленной на исследование кинетических и спектральных закономерностей образования продуктов в процессе фотолиза азида свинца в зависимости от интенсивности падающего света, выяснение энергетической структуры контакта азид свинца – продукт фотолиза и причин, вызывающих наблюдаемые изменения фотохимической и фотоэлектрической чувствительности азида свинца продуктом разложения.

Объекты и методы исследования

Азид свинца марки Ам (PbN_6(Ам)) синтезировали методом двухструйной кристаллизации, медленным (в течение 60 мин.) сливанием "струя в струю" водных 0,2 н растворов дважды перекристаллизованного технического азида натрия и нитрата свинца (квалификации х.ч.) при pH 3 и T=293 K [18]. Образцы для исследований готовили прессованием таблеток PbN_6(Ам) массой 150 мг при давлении $1\cdot10^{-3}$ кг·см$^{-2}$, либо путем нанесения 150 мг навесок PbN_6(Ам) на кварцевую пластинку в виде спиртовой суспензии, с последующей отгонкой спирта в вакууме. Измерения скорости фотолиза ($V_Ф$), фототока ($i_Ф$) и фото-ЭДС ($U_Ф$) образцов проводили при давлении $1\cdot10^{-5}$ Па. Источниками света служили ртутная (ДРТ-250) и ксеноновая (ДКсШ-1000) лампы. Для выделения требуемого участка спектра применяли монохроматор МСД-1 и набор светофильтров. Актинометрию источников света проводили с помощью радиационного термоэлемента РТ-0589. В качестве датчика при измерении $V_Ф$ использовали лампу РМО-4С омегатронного масс-спектрометра ИПДО-1, настроенного на частоту регистрации азота (рис. 1). Измерения $i_Ф$ и $U_Ф$ проводили на установке, включающей электрометрический вольтметр В7-30, либо электрометр TR-1501 [15]. Спектры диффузного отражения (ДО) измеряли при давлении 101,3 кПа на спектрофотометре SPECORD-M40 с приставкой на отражение 8^{0}d и при давлении $1\cdot10^{-4}$ Па [16]. Контактную разность потенциалов (КРП) между азидом свинца, свинцом и электродом сравнения из платины измеряли, используя модифицированный метод Кельвина [19]. Топографию твердофазных продуктов фотолиза азида свинца изучали методом угольных реплик на электронном микроскопе УЭМВ-1000.

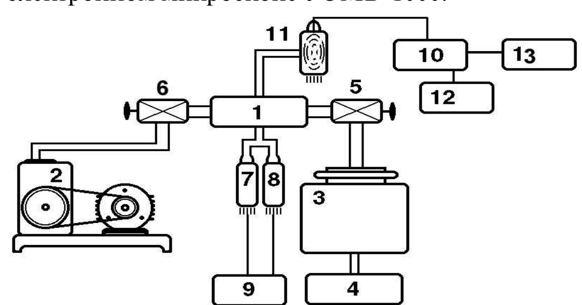


Рис. 1. *Схема установки для изучения фотохимической чувствительности твердых неорганических солей: 1) ячейка, 2) насос ВН-461М, 3) насос НОРД-250, 4) блок питания насоса, 5) вентиль ДУ-24, 6) вентиль ДУ-6, 7) манометр термопарный ПМТ-2, 8) манометр ионизационный ПМИ-2, 9) вакуумер ВИТ-1П, 10) масс-спектрометр ИПДО-1, 11) датчик РМО-4С, 12) потенциометр ЭПП-09, 13) частотомер Ч3-12*

Результаты и обсуждение

В результате анализа кинетических закономерностей фотолиза PbN_6(Ам) было установлено, что при облучении образцов светом λ=365 нм в области интенсивного освещения ($I>1\cdot10^{14}$ квант·см$^{-2}$·с$^{-1}$) на кинетических кривых $V_Ф$ можно выделить несколько участков: начальный (I), стационарный (II), возрастания (III), насыщения – (IV) и спадания (V) (рис. 2, кривая 1). Снижение интенсивности падающего света приводит к уменьшению $V_Ф$, а также к

увеличению продолжительности участков кинетических кривых. На рис. 3 (кривые 1,2) приведены спектральные распределения $V_Ф$ и $i_Ф$, построенные по стационарным значениям $V_Ф$ и $i_Ф$. Видно, что длинноволновый край $V_Ф$ и $i_Ф$ PbN_6(Ам) находится при 420 нм. Различные виды предварительных обработок, которые приводят к частичному разложению азида свинца (прогрев в вакууме $1\cdot10^{-5}$ Па в интервале температур 340...420 K, облучение светом, старение образцов, обработка в восстановительной среде), уменьшают или полностью устраняют начальный максимум (участок 1) на кинетических кривых $V_Ф$. Повторное (после прерывания света на I и II участках) освещение образцов не приводит к заметному изменению $V_Ф$ на II, III, IV участках кинетических кривых $V_Ф$ (рис. 2, кривые 2, 3) и кривых спектрального распределения $V_Ф$ и $i_Ф$. Предварительное экспонирование образцов в течение 10 мин приводит к монотонному увеличению $V_Ф$ до постоянных значений (рис. 2, кривая 4). При этом наряду с увеличением $V_Ф$ и $i_Ф$ в собственной области поглощения PbN_6(Ам) на кривых спектрального распределения $V_Ф$ и $i_Ф$, появляется новая область фоточувствительности, длинноволновый порог которой простирается до 600 нм (рис. 3 кривые 3, 4).

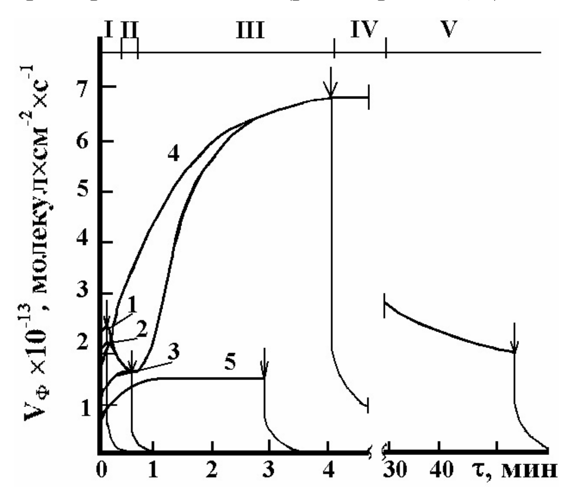


Рис. 2. *Кинетические кривые скорости фотолиза ($V_Ф$) PbN_6(Ам) при λ=365 нм и интенсивности падающего света $2\cdot10^{15}$ квант·см$^{-2}$·с$^{-1}$ до (1) и после прерывания освещения на I (2), II (3), IV (4) и V (5) участках кинетических кривых $V_Ф$. Стрелками обозначены моменты выключения света*

Более продолжительное освещение образцов приводит к снижению $V_Ф$. В результате электронно-микроскопических и спектрофотометрических исследований было установлено, что наблюдаемое понижение фоточувствительности PbN_6(Ам) связано с затемнением поверхности образца твердофазным продуктом фотолиза и, как следствие, с уменьшением числа поглощенных PbN_6(Ам) квантов света. После прекращения экспонирования на разных участках кинетических кривых скорости фотолиза наблюдается участок темнового постгазовыделения (рис. 2). Видно, что кривые темнового постгазовыделения состоят из двух участков "быстрого" и "медленного". С увеличением времени экспонирования и интенсивности падающего света продолжительность темнового постгазовыделения возрастает. Причем, по мере понижения температуры и интенсивности падающего света уменьшается временной интервал "медленной" составляющей темнового постгазовыделения. Установлено, что независимо от интенсивности падающего света и времени предварительного экспонирования кривые темнового постгазовыделения спрямляются в координатах ln C_{N2}=(τ). По тангенсу угла наклона зависимости ln C_{N2}=(τ) оценили значения констант скорости (k) после прерывания освещения на разных участках кинетических кривых $V_Ф$ (табл. 1).

Таблица 1. *Константы скорости процесса, ответственного за постгазовыделение k, с$^{-1}$*

Образец	Участки кинетической кривой $V_Ф$		
	I	II	IV
PbN_6(Ам)	$(4,32\pm0,16)\cdot10^{-2}$	$(3,10\pm0,15)\cdot10^{-2}$	$(2,40\pm0,12)\cdot10^{-3}$

При исследовании топографии твердофазного продукта фотолиза азида свинца, установлено, что при интенсивностях $I=4\cdot10^{14}...8\cdot10^{15}$ квант·см$^{-2}$·с$^{-1}$ и временах облучения образцов, соответствующих достижению участков I и II кинетической кривой $V_Ф$ формируются частицы преимущественно размером 4...6 нм сферической формы.

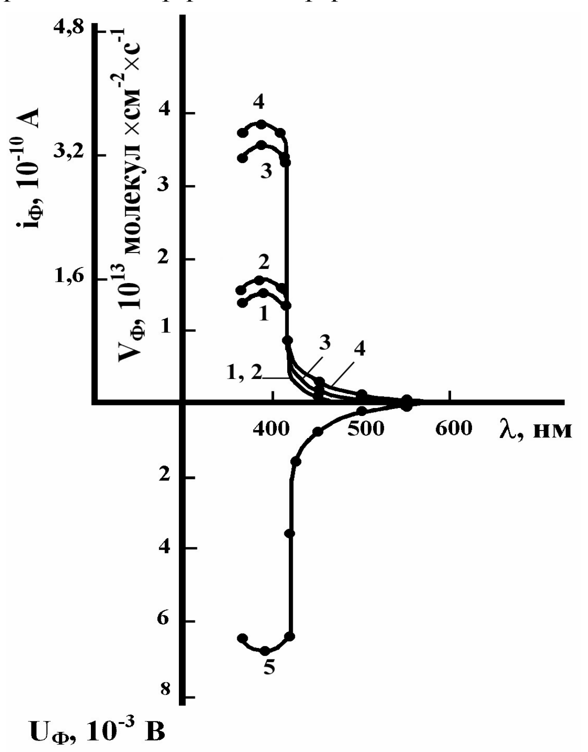


Рис. 3. *Спектральное распределение скорости фотолиза (1, 3), фототока (2, 4) и фото-ЭДС ($U_Ф$) (5) до (1, 2) и после облучения PbN_6(Ам) (3–5) при $I=2\cdot10^{15}$ квант·см$^{-2}$·с$^{-1}$*

Количество и размер частиц увеличиваются по мере роста интенсивности падающего света и времени экспонирования. Длинноволновый край ДО азида свинца находится при λ=410 нм (рис. 4). Об-

работка образцов светом λ=365 нм в интервале интенсивностей I=4·10^{14}...8·10^{15} квант·см$^{-2}$·с$^{-1}$, наряду с отсутствием заметных эффектов в собственной области поглощения азида свинца, приводит к существенному изменению вида спектральных кривых ДО в области $\lambda \geq 410$ нм.

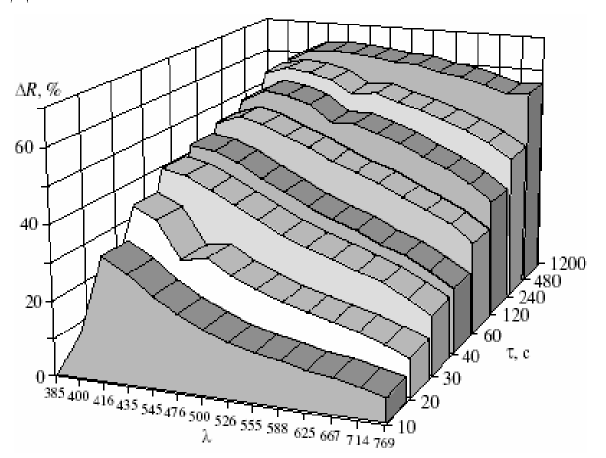


Рис. 4. *Изменение отражательной способности азида свинца в зависимости от времени облучения светом λ=380 нм при I = 3·10^{15} квант·см$^{-2}$·с$^{-1}$*

При временах облучения, соответствующих реализации I и II участков на кинетических кривых $V_Ф$, наряду с уменьшением ДО в диапазоне 400...800 нм на спектральных кривых ДО, проявляется максимум при $\lambda \approx 440$ нм. Дальнейшее увеличение времени световой обработки до участка (III) приводит к уширению полосы и смещению максимума в длинноволновую область спектра. Установлено совпадение кинетических зависимостей изменения количеств фотолитического металла (C_{Me}), рассчитанных по результатам измерений кинетических кривых $V_Ф$ при различных интенсивностях падающего света, со значениями площадей (S), соответствующих изменению ДО PbN_6(Ам) в процессе облучения. В табл. 2 приведены константы скорости фотолиза PbN_6(Ам) оценённые по тангенсу угла наклона зависимостей $\ln S=(\tau)$ и $\ln C_{Me}=(\tau)$.

Таблица 2. *Константы скорости фотолиза PbN_6(Ам), рассчитанные по кинетическим кривым скорости фотолиза ($k_{1ф}$) и спектрам диффузного отражения ($k_{1ДО}$)*

I·10^{-15}, квант·см$^{-2}$с$^{-1}$	$k_{1Ф}\times10^2$, с$^{-1}$	$k_{1ДО}\times10^2$, с$^{-1}$
600	1,56 ± 0,12	1,36 ± 0,10
18	2,00 ± 0,15	1,90 ± 0,15
50	2,30 ± 0,20	2,10 ± 0,20
1,4	5,50 ± 0,35	5,40 ± 0,40
2,0	5,70 ± 0,40	5,60 ± 0,45

Полученные в настоящей работе и ранее [15–18] данные свидетельствуют, прежде всего, о том, что основными продуктами фотолиза PbN_6(Ам) в условиях высокого вакуума являются металлический свинец и газообразный азот. Причем, продукты фотолиза PbN_6(Ам) образуются в стехиометрическом соотношении и, в основном, на поверхности образцов, а наблюдаемые в результате облучения изменения на спектральных кривых ДО PbN_6(Ам) (рис. 4) кинетических кривых и кривых спектрального распределения $V_Ф$ и $i_Ф$ обусловлены образованием частиц свинца (преимущественно со средним диаметром ≈4 нм).

Для выяснения механизма влияния свинца на фотолиз азида свинца были измерены вольтамперные характеристики (ВАХ), $U_Ф$ гетеросистем PbN_6(Ам) – Pb (продукт фотолиза) и КРП.

Таблица 3. *Контактная разность потенциалов между азидом свинца, свинцом и относительным электродом из платины*

Образец	КРП, В			
	Давление, Па			
	1·10^{5}	1·10^{-5}	1·10^{-5}*	1·10^{-5}**
PbN_6(Ам)	+0,28	+0,46	+1,21	+0,56
Pb	+0,58	+0,59	+0,59	–

**После предварительной тепловой обработки при T=350 K в течение 90 мин.*

*** После предварительного фотолиза при λ=365 нм, I=2·10^{15} квант·см$^{-2}$·с$^{-1}$*

Из табл. 3 видно, что фотолиз PbN_6(Ам) приводит к уменьшению значений КРП, причем значения КРП для образцов, подвергнутых фотолизу, удовлетворительно совпадают с измеренными для искусственно нанесенного свинца [19]. Из анализа ВАХ и результатов измерений КРП было установлено, что в области контакта PbN_6(Ам) – Pb (из-за несоответствия между работами из контактирующих партнеров) возникает антизапорный электрический слой-контакт PbN_6(Ам) – Pb не проявляет выпрямляющих свойств. Из рис. 3 видно, что полярность $U_Ф$, оставаясь неизменной по всему спектру, соответствует отрицательному знаку со стороны азида свинца, а кривые спектрального распределения $U_Ф$, $V_Ф$, $i_Ф$ коррелируют друг с другом. Генерация $U_Ф$ прямо свидетельствует о формировании в процессе фотолиза PbN_6(Ам) микрогетерогенных систем PbN_6(Ам) – Pb, темновые и фотопроцессы на границе раздела которых, по-видимому, обеспечивают увеличение $V_Ф$ и $i_Ф$ в собственной области поглощения азида свинца (рис. 2, 3), а также появление новых длинноволновых областей фоточувствительности (рис. 3).

Фотохимические проявления фотоэлектрических процессов в таких системах могут быть вызваны перераспределением под действием контактного поля генерированных светом носителей заряда [6–9, 15–18]. Эти процессы приведут к существенным изменениям условий протекания фотолиза у предварительно фоторазложенных препаратов азида свинца по сравнению с фотораспадом свежеприготовленных. На рис. 5 приведена диаграмма энергетических зон контакта PbN_6(Ам) – Pb, при построении которой использованы результаты измерений КРП, ВАХ, данные по спектральному распределению $U_Ф$, $V_Ф$ и $i_Ф$, а также результаты измерений внешнего фотоэффекта [20].

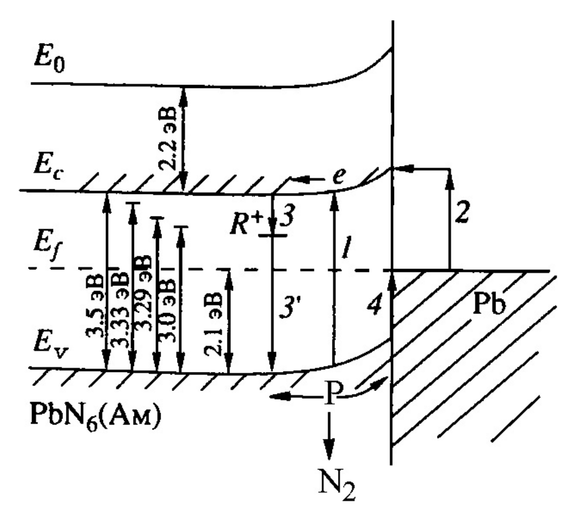


Рис. 5. *Диаграмма энергетических зон гетеросистемы PbN_6(Ам) – Pb*

При воздействии света из области собственного поглощения азида свинца имеет место интенсивная генерация электрон-дырочных пар в азиде свинца (рис. 5, переход 1)

$$N_3^- \rightarrow N_3^0 + e.$$

Так как квантовый выход фотолиза, оцененный по начальному участку кинетической кривой $V_Ф$, составляет 0,002...0,01, то часть фотоиндуцируемых носителей заряда рекомбинирует (рис. 5, переходы 3)

$$T^+ + e \rightarrow T^0 + p \rightarrow T^+,$$

где T^+ – центр рекомбинации, а также перераспределяются в контактном поле с переходом неравновесных дырок из валентной зоны азида свинца в свинец

$$Pb_n^- + p \rightarrow Pb_n^0.$$

При этом формируется $U_Ф$ отрицательного знака со стороны азида свинца (рис. 3), которая может способствовать дальнейшему увеличению размеров частиц

$$Pb_n^0 + V_a[Pb_n^0V_a] + e \rightarrow [Pb_n^0V_ae] + V_a \rightarrow [Pb_n^02V_ae] + e \rightarrow Pb_{n+1}^0,$$

где V_a – анионная вакансия (азид свинца разупорядочен по Шоттки [21]).

Кроме того, согласно диаграмме энергетических зон (рис. 5) электроны будут выталкиваться полем КРП за пределы области пространственного заряда азида свинца, где могут принимать участие в образовании, росте и дальнейшем размножении частиц свинца. Формирование частиц фотолитического свинца, по нашему мнению [15, 17, 18], происходит с участием собственных поверхностных состояний ($T_П$ [18, 19])

$$T_П + V_a \rightarrow [T_ПV_a] + e \rightarrow [T_ПV_ae] + V_a \rightarrow [T_П2V_ae] + e \rightarrow T_ПPb^0.$$

По мере увеличения размера и числа частиц фотолитического свинца будет возрастать число дырок в области пространственного заряда азида свинца. Результирующее увеличение концентрации дырок приведет к возрастанию $i_Ф$, а также $V_Ф$ по принимаемым для фотолиза азида свинца реакциям – участок III (рис. 2)

$$p + V_к^- \rightarrow V_к^0 + p \rightarrow V_к^+ \rightarrow 3N_2 + 2V_a^+ + V_к^-,$$

где V_a^+ и $V_к^-$ – анионная и катионная вакансии соответственно.

При воздействии на гетеросистемы PbN_6(Ам) – Pb света из длинноволновой области спектра имеет место фотоэмиссия электронов из свинца в зону проводимости азида свинца (рис. 5, переход 2), что приводит к появлению $U_Ф$, $V_Ф$ и $i_Ф$ у предварительно фоторазложенных препаратов в длинноволновой области спектра. Обнаруженные закономерности изменения фотолитическим свинцом фоточувствительности азида свинца в длинноволновой области спектра согласуются с изложенным. Действительно, формируется $U_Ф$ отрицательного знака со стороны азида свинца (рис. 3), энергетическое положение длинноволнового порога $U_Ф$, $V_Ф$ и $i_Ф$ для гетеросистем PbN_6(Ам) – Pb удовлетворительно совпадает с величиной энергетического барьера для перехода электронов из металла в зону проводимости азида свинца (рис. 5, переход 2), а энергия активации фотолиза гетеросистем PbN_6(Ам) – Pb ($E_a \approx 1{,}2$ эВ) отличается от энергии активации фотолиза PbN_6(Ам) ($E_a \approx 0{,}48$ эВ) на величину энергетического порога для перехода электрона из валентной зоны в металл ($E_a \approx 0{,}65$ эВ) (рис. 5, переход 4).

Для определения лимитирующей стадии процесса роста частиц фотолитического свинца оценили время, в течение которого подвижная анионная вакансия нейтрализует электрон или диффундирует к нейтральному центру.

Время релаксации при диффузионном протекании процесса может быть оценено как [22]

$$\tau_д = e^2/\sigma k_b aT,$$

где e – заряд электрона; a – постоянная решетки ($a_{PbN_6} = 8 \cdot 10^{-10}$ см); $T = 293$ K, k_b – постоянная Больцмана. При $T = 293$ K $\tau_д = 80$ с. Константа скорости фотолиза (k^{II}) при этом составляет $k^{II} \approx 1{,}25 \cdot 10^{-2}$ с$^{-1}$.

Удовлетворительное совпадение констант скорости фотолиза (табл. 2) с k^{II} дает основание полагать, что лимитирующей стадией процесса фотолиза PbN_6(Ам) является диффузия анионных вакансий к нейтральному центру.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Янг Д. Кинетика разложения твердых веществ. – М.: Мир, 1969. – 263 с.
2. Evans B.L., Yoffe A.D. Structure and stability of inorganic azides. II. Some physical and optical properties and the fast decomposition of solid monovalent inorganic azides // Proc. Roy. Soc. – 1959. – V. A250. – P. 364–366.
3. Deb S.K. Optical absorption spectra of azides // Trans. Farad. Soc. – 1969. – V. 65. – P. 3187–3194.
4. Verneker V.R.P. Photodecomposition of Solid Metal Azides // J. Phys. Chem. – 1968. – V. 72. – № 5. – P. 1733–1736.
5. Савельев Г.Г., Гаврищенко Ю.В., Захаров Ю.А. Фото-ЭДС в азидах свинца и серебра // Известия вузов. Физика. – 1968. – – № 7. – С. 2–4.

6. Суровой Э.П., Сирик С.М., Бугерко Л.Н. Катализ фоторазложения азида серебра продуктами реакции // Химическая физика. — 1999. — Т. 18. — № 2. — С. 44—46.
7. Суровой Э.П., Захаров Ю.А., Бугерко Л.Н, Шурыгина Л.И. Автокатализ фотолиза азида таллия // Химия высоких энергий. — 1999. — Т. 33. — № 5. — С. 387—390.
8. Суровой Э.П., Шурыгина Л.И., Бугерко Л.Н. Закономерности формирования микрогетерогенных систем при фотолизе азида таллия // Химическая физика. — 2003. — Т. 22. — № 9. — С. 24—28.
9. Суровой Э.П., Сирик С.М., Бугерко Л.Н. Закономерности образования твердофазного продукта фотолиза азида серебра // Химическая физика. — 2000. — Т. 19. — № 10. — С. 68—71.
10. Власов А.П., Суровой Э.П. Фотоэлектрическая чувствительность гетеросистем азид таллия — алюминий в поле излучения // Журнал физической химии. — 1991. — Т. 65. — № 6. — С. 1465—1469.
11. Суровой Э.П., Сирик С.М., Бугерко Л.Н. Кинетика фотолиза гетеросистем азида серебра с теллуридом кадмия и оксидом меди // Журнал физической химии. — 2000. — Т. 74. — № 5. — С. 927—933.
12. Суровой Э.П., Сирик С.М., Бугерко Л.Н. Фотолиз гетеросистем AgN_3 — металл // Химическая физика. — 2000. — Т. 19. — № 8. — С. 22—25.
13. Суровой Э.П., Шурыгина Л.И., Бугерко Л.Н. Фотолиз гетеросистем азид таллия — металл // Химическая физика. — 2001. — Т. 20. — № 12. — С. 15—22.
14. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н. Термостимулированное газовыделение из систем азид серебра металл // Химическая физика. — 2002. — Т. 21.— № 7. — С. 74—78.
15. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Захаров Ю.А., Расматова С.В. Закономерности формирования твердофазного продукта фотолиза гетеросистем азид свинца — металл // Материаловедение. — 2002. — № 9. — С. 27—33.
16. Суровой Э.П., Сирик С.М., Захаров Ю.А., Бугерко Л.Н. Фотолиз гетеросистем азид серебра — оксид меди (1) // Журн. науч. и прикл. фотографии. — 2002. — Т. 47. — № 5. — С. 19—27.
17. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Расматова С.В. Исследование закономерностей формирования продуктов фотолиза гетеросистем азид свинца — оксид меди (1) // Материаловедение. — 2003. — № 7. — С. 18—24.
18. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Расматова С.В. Фотолиз систем "азид свинца — теллурид кадмия" // Известия Томского политехнического университета. — 2004. — Т. 307. — № 4. — С. 85—88.
19. Суровой Э.П., Захаров Ю.А., Бугерко Л.Н. Определение работы выхода электрона из азидов свинца серебра и таллия // Неорганические материалы. — 1996. — Т. 32. — № 2. — С. 162—164.
20. Колесников Л.В. Спектры энергетических состояний и некоторые особенности реакций разложения азидов тяжелых металлов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Минск, БГУ, 1978. — 21 с.
21. Захаров Ю.А., Савельев Г.Г., Шечков Г.Т. Влияние добавок Cu^{2+} и Ag^{+} на термическое разложение, электропроводность и фотопроводимость азида свинца // Известия вузов. Химия и хим. технология. — 1967. — Т. 1. — № 11. — С. 1191—1194.
22. Мейкляр П.В. Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. — М.: Наука, 1972. — 399 с.

УДК 541.124-13:533.9